



⑪ Numéro de publication : **0 507 691 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92400932.7**

㉑ Date de dépôt : **03.04.92**

㉒ Int. Cl.<sup>5</sup> : **C07D 251/50, C07D 251/52, C07D 251/54, C07D 251/68, C07D 251/70, A61K 7/42**

㉓ Priorité : **04.04.91 FR 9104122**

㉔ Date de publication de la demande : **07.10.92 Bulletin 92/41**

㉕ Etats contractants désignés : **AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE**

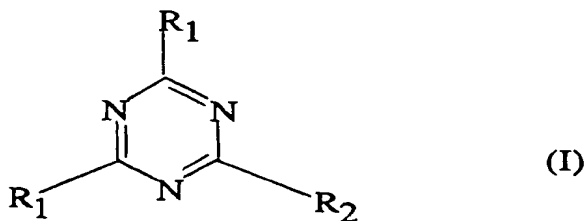
㉖ Demandeur : **L'OREAL**  
**14, Rue Royale**  
**F-75008 Paris (FR)**

㉗ Inventeur : **Richard, Hervé**  
**31, rue Robert Schuman**  
**F-93240 Villepinte (FR)**  
 Inventeur : **Leduc, Madeleine**  
**29, rue des Boulets**  
**F-75011 Paris (FR)**  
 Inventeur : **Junino, Alex**  
**16, rue Docteur Bergonié**  
**F-92180 Livry-Gargan (FR)**

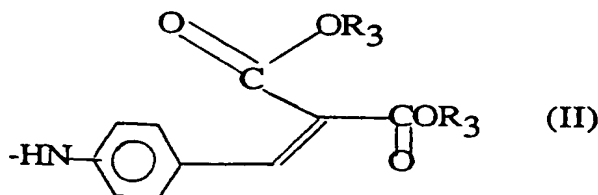
㉘ Mandataire : **Casalonga, Axel et al**  
**BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE**  
**Morassistrasse 8**  
**W-8000 München 5 (DE)**

㉙ Dérivés s-triaziniques portant des substituants benzalmalonates, leur procédé de préparation, compositions cosmétiques filtrantes les contenant et leur utilisation pour protéger la peau et les cheveux du rayonnement ultraviolet.

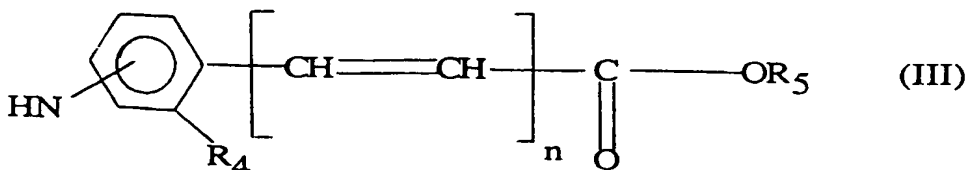
㉚ L'invention concerne un composé de formule :



où R<sub>1</sub> répond à la formule :

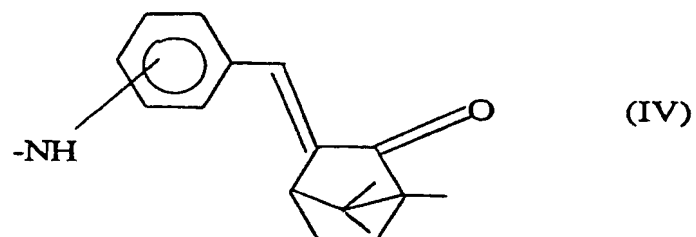


où R<sub>3</sub> représente alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ;  
 R<sub>2</sub> est identique à R<sub>1</sub> ou est halogène, alcoxy ou mono- ou dialkylamino linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou répond aux formules (III) ou (IV) :



EP 0 507 691 A1

où  $R_5$  est alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{20}$  et  $n = 0$  ou  $1$  ;  
 $R_4$  désigne H, OH ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;



Application de ces composés pour la protection de la peau et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés s-triaziniques portant des substituants benzalmalonnates, leur procédé de préparation et leur utilisation en tant que filtres solaires, notamment dans le domaine cosmétique.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques.

Il est donc intéressant de disposer de composés susceptibles d'absorber aussi bien les rayons UV-A que les rayons UV-B nocifs pour la peau.

Il est également souhaitable d'assurer aux cheveux une bonne protection contre la dégradation photochimique afin d'éviter en particulier un changement de nuance ou une décoloration.

On sait par ailleurs que les constituants entrant dans les préparations cosmétiques ne possèdent pas toujours une stabilité suffisante à la lumière et se dégradent sous l'action des radiations lumineuses.

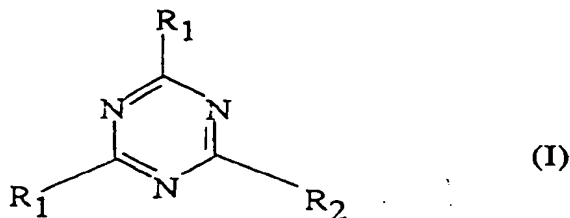
Par conséquent, il est souhaitable d'incorporer à ces préparations des composés susceptibles de filtrer les rayons UV et qui doivent présenter en outre une bonne stabilité et une solubilité suffisante dans les milieux habituellement utilisés en cosmétique et, en particulier, dans les huiles et graisses.

On connaît, par le brevet US 4 617 390, des dérivés de s-triazine portant des substituants p-aminobenzoates, qui n'absorbent que le rayonnement UV-B et dont la solubilité dans les corps gras est limitée; il est donc nécessaire, si l'on souhaite absorber l'ensemble du rayonnement UV, d'associer à ces dérivés de s-triazine greffés par des restes p-aminobenzoates, des filtres UV-A.

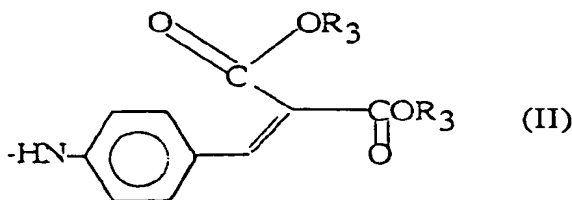
La demanderesse a découvert de nouveaux dérivés s-triaziniques greffés par des restes pouvant absorber le rayonnement UV-A ou l'ensemble du rayonnement UV (UV-B et UV-A) et possédant en outre une excellente solubilité dans les corps gras. Ces dérivés s-triaziniques possèdent également un coefficient d'absorption molaire très élevé, ce qui permet de les utiliser à faible concentration, par exemple dans les compositions cosmétiques de protection de la peau ou anti-solaires. Associés à des filtres UV-A du type dibenzoylméthane, notamment le 4-tert.-Butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (Parsol 1789), ils permettent de photostabiliser ces composés.

Outre leurs propriétés filtrantes et leur excellent caractère liposoluble, ces nouveaux dérivés s-triaziniques présentent une bonne stabilité chimique et photochimique et ont l'avantage de n'être ni toxiques, ni irritants et d'avoir une parfaite innocuité vis-à-vis de la peau.

La présente invention a donc pour objet les nouveaux composés répondant à la formule suivante (I) :

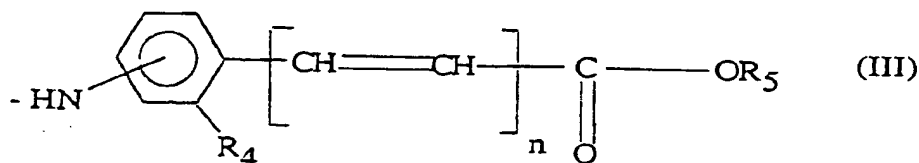


dans laquelle R<sub>1</sub> répond à la formule:



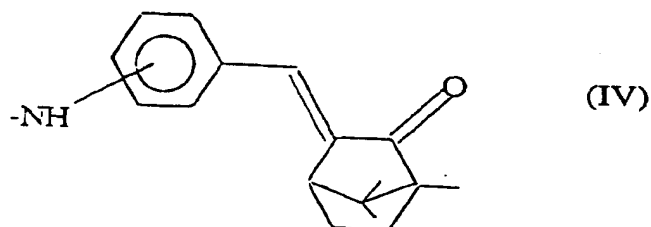
où  $R_3$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone;

$R_2$  est identique à  $R_1$ , ou est un halogène, un groupement alcoxy ou mono- ou di-alkylamino linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement répondant aux formules (III) ou (IV) ci-après :



dans laquelle  $R_5$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone, et  $n = 0$  ou 1;

- 15
- lorsque  $n$  est égal à 0,  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, le reste amino se trouvant en position 4 par rapport au groupement carboxyle, ou  $R_4$  représente un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , le reste amino se trouvant en position 4 ou 5 par rapport au groupement carboxyle;
  - lorsque  $n$  est égal à 1,  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, le reste amino se trouvant en position 4 par rapport au groupement insaturé,
- 20



dans laquelle le reste amino se trouve en position 2, 3 ou 4 par rapport au groupement méthylidène camphre,

sous réserve que:

- 35
- lorsque  $R_2 = R_1$ ,  $R_3$  est un radical comportant au moins 4 atomes de carbone;
  - lorsque  $R_2 \neq R_1$  et répond à la formule (III),  $R_5$  comporte au moins 4 atomes de carbone lorsque  $R_3$  comporte de 1 à 7 atomes de carbone;
  - lorsque  $R_2 \neq R_1$  et  $R_2$  ne répond pas à la formule (III), mais est un radical alcoxy ou mono- ou di-alkylamino,  $R_2$  comporte au moins 6 atomes de carbone lorsque  $R_3$  comporte de 1 à 3 atomes de carbone.

Parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, isobutyle, tert.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, n-dodécyle, n-octadécyle.

Parmi les radicaux alcoxy on peut citer méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, tert.-butoxy, n-amyoxy, isoamyoxy, néopentyloxy, n-hexyloxy, n-heptyloxy, n-octyloxy, 2-éthylhexyloxy, n-dodécyloxy, n-octadécyloxy.

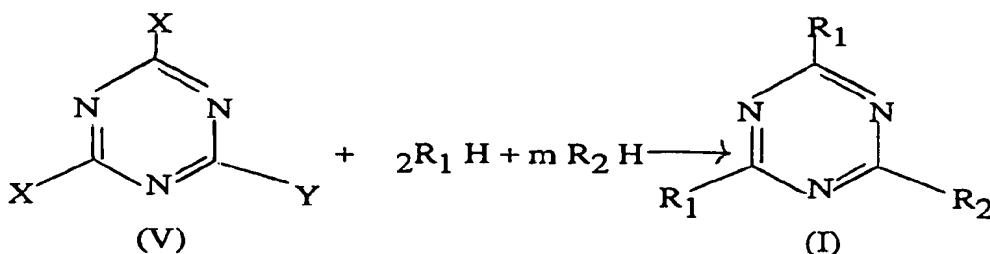
Parmi les halogènes, on peut citer plus particulièrement le chlore et le brome.

Ces nouveaux composés absorbent le rayonnement UV-A lorsque  $R_2$  est identique à  $R_1$  ou est un halogène, un groupement alcoxy ou mono- ou di-alkylamino ou répond à la formule (IV) ou (III) dans laquelle  $n$  est égal à 1, ou  $n$  est égal à 0, et  $R_4$  représente un radical hydroxyle, le reste amino se trouvant en position 5 par rapport au groupement carboxyle, ou absorbent le rayonnement UV large bande lorsque  $R_2$  répond à la formule (III) dans laquelle  $n$  est égal à 0, et  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou un radical hydroxyle, le reste amino se trouvant en position 4 par rapport au groupement carboxyle, ou un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , le reste amino se trouvant en position 4 ou 5 par rapport au groupement carboxyle.

Ces nouveaux dérivés de s-triazines peuvent être utilisés comme filtres solaires pour la peau humaine et les cheveux ainsi que comme agents protecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation des composés de formule (I).

Les composés de formule (I) peuvent être obtenus selon le schéma réactionnel ci-dessous :

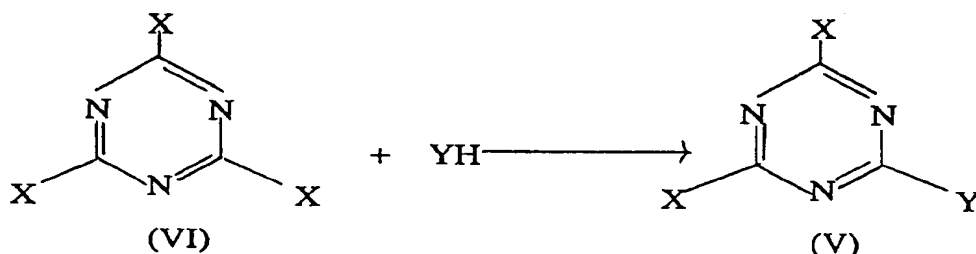


10 où R<sub>1</sub> répond à la formule (II) indiquée ci-dessus et R<sub>2</sub> a la même signification que ci-dessus; X représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome, Y représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome, ou un groupement alcoxy ou mono- ou di-alkylamino linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone; m est un nombre entier égal à 1 si R<sub>2</sub> répond à la formule (II), (III) ou (IV); dans les autres cas, m est égal à 0.

15 Pour obtenir le composé (I) dans lequel R<sub>2</sub> est identique à R<sub>1</sub> et a la formule (II), on doit utiliser un excès stoechiométrique de composé R<sub>1</sub>H de l'ordre de 10% à 50% par rapport au composé (V) dans lequel Y est un halogène.

20 Dans le cas contraire, on obtient un mélange de composé (I) dans lequel R<sub>2</sub> est identique à R<sub>1</sub> et a la formule (II) et de composé (I) dans lequel R<sub>2</sub> est un halogène. Ce mélange peut être séparé par des moyens classiques tels que chromatographie, cristallisation fractionnée, etc.

Les composés de formule générale (V) dans lesquels Y est différent de X peuvent être obtenus selon le schéma réactionnel ci-dessous, qui est décrit dans les publications : J.T. THURSTON et al, J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951) et J.R. DUDLEY et al., J. Am. Chem. Soc. 73, 2986 (1951):



35 X et Y ayant les mêmes significations que ci-dessus.

Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence d'un solvant (par exemple : toluène, xylène ou acétone/eau), à une température comprise entre 0 et 250°C, plus particulièrement entre 0 et 150°C.

40 Les composés R<sub>1</sub>H et R<sub>2</sub>H où R<sub>2</sub> a la formule (II) ou (III) peuvent être préparés selon des méthodes connues décrites dans les brevets FR-2 151 503, FR-A 2 385 685, GB 1 064 116.

Les composés R<sub>2</sub>H où R<sub>2</sub> a la formule (IV) c'est-à-dire les ortho, méta et para-aminobenzylidène camphres, peuvent être préparés de la manière suivante à partir des dérivés nitro benzylidène camphres correspondants.

#### Synthèse des ortho et para nitro benzylidène camphres

45 A 10°C, on nitre du D,L-benzylidène camphre (200 g, 0.83 mole) en solution dans 380 ml d'acide sulfurique à 98%, par addition goutte à goutte d'un mélange de 84,2 g d'acide nitrique à 65% et de 45 ml d'acide sulfurique à 98%. On maintient l'agitation 1 heure à 10-20°C après la fin de l'introduction, puis on verse le mélange réactionnel dans 4 litres de glace sous forte agitation. Le précipité est lavé à l'eau puis recristallisé deux fois dans l'isopropanol. On obtient 115 g (rendement = 48 %) de 4-nitro benzylidène camphre :

- poudre blanc cassé
- Pf = 158°C
- UV: (éthanol à 95°) λ<sub>max</sub> = 314 nm (ε<sub>max</sub> = 22800)
- Spectre de RMN en accord avec la formule.

55 Par concentration des jus de recristallisation à demi-filtration du précipité et nouvelles recristallisations dans l'éthanol puis dans l'éther diisopropylique, on isole l'ortho nitro benzylidène camphre:

- Poudre jaune pâle
- Pf = 118°C

- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 16350$ )  $\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$  (épaulement) ( $\epsilon_{\max} = 4390$ )
- Spectres de RMN en accord avec la formule.

### Synthèse du para amino benzylidène camphre

5

On porte au reflux un mélange de zinc en poudre fine (60 g), d'éthanol (250 ml), de chlorure d'ammonium (2 g) et d'eau (20 ml) et on ajoute par portions, sous agitation, le para nitro benzylidène camphre (20 g, 0,07 mole). On laisse une demi-heure au reflux, on filtre le zinc et on le rince à l'alcool. Le filtrat est versé sur de la glace (500 g). Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide. On obtient un rendement quantitatif de para amino benzylidène camphre (17,7 g). Il est recristallisé dans l'éthanol pour donner le dérivé attendu :

10

- Poudre jaune pâle
- Pf = 144-145°C
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\max} = 357 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 27500$ )
- Analyse:  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$

15

|           | C%    | H%   | N%   | O%   |
|-----------|-------|------|------|------|
| Calculé : | 79,96 | 8,29 | 5,49 | 6,27 |
| Trouvé :  | 79,94 | 8,31 | 5,53 | 6,42 |

20

### Synthèse de l'ortho amino benzylidène camphre

De la même manière que ci-dessus, en partant de l'ortho nitro benzylidène camphre, on obtient le dérivé ortho amino benzylidène camphre:

25

- Poudre jaune citron
- Pf = 155°C
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 9880$ )  $\lambda_{\max} = 366 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 5870$ )
- Spectres de RMN en accord avec la formule.

30

### Synthèse du méta nitro benzylidène camphre

Dans un ballon, on place le camphre (50,2 g, 0,33 mole), du diméthoxy éthane (180 ml) et de l'hydru de sodium (32 g à 50% dans l'huile, 0,33 mole) lavé avec du diméthoxy éthane. On chauffe sous azote à 80°C et on ajoute le méta nitro benzaldéhyde (45,3 g 0,3 mole) dissous dans du diméthoxy éthane (100 ml) goutte à goutte en une demi-heure. On laisse sous agitation à 80°C pendant 1,5 heure. On laisse refroidir le mélange réactionnel et on le verse prudemment dans 2 litres d'eau acidifiée et glacée. Le précipité brun obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché. Après recristallisation dans l'éther diisopropylique en présence de noir végétal, on obtient 20 g de méta nitro benzylidène camphre.

35

40

- Poudre beige clair
- Pf = 113°C
- Spectre de RMN en accord avec la formule.

### Synthèse du méta amino benzylidène camphre

45

La réduction du méta nitro benzylidène camphre est conduite de la même façon que celle des ortho et para nitro benzylidène camphres précédents. On obtient, après recristallisation dans l'éther diisopropylique, le méta amino benzylidène camphre :

50

- Poudre jaune pâle
- Pf = 77-78°C
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 18950$ )
- Analyse:  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$

55

|           | C%    | H%   | N%   | O%   |
|-----------|-------|------|------|------|
| Calculé : | 79,96 | 8,29 | 5,49 | 6,27 |
| Trouvé :  | 79,81 | 8,36 | 5,49 | 6,48 |

Le p-aminobenzylidène camphre, qui est un composé connu, peut aussi être préparé comme décrit dans HALLER, BOUDIN, Annales de Chimie, 9e série, tome XVII (1922).

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut citer plus particulièrement :

- 1) . 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine
- 2) . 2,4-bis [4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)] -6-chloro-s-triazine
- 3) . 2,4,6-tris[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-s-triazine
- 4) . 2,4-bis[(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-6-(4'-amino benzoate de 2-éthylhexyle)-s-triazine.
- 5) . 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine
- 6) . 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(2-éthylhexylamino)-s-triazine.
- 7) . 2,4-bis (4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(5'-amino salicylate de 2-éthylhexyle)-s-triazine
- 8) . 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-amino cinnamate de 2-éthylhexyle)-s-triazine
- 9) . 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-aminobenzylidène camphre)-s-triazine.

De par leur caractère liposoluble, les composés de formule (I) ci-dessus se répartissent uniformément dans les supports cosmétiques classiques contenant au moins une phase grasse ou un solvant organique cosmétiquement acceptable et peuvent être appliqués sur la peau ou les cheveux pour constituer un film protecteur efficace.

La présente invention a donc aussi pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse ou un solvant organique, une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) ci-dessus.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux ou comme composition anti-solaire.

La présente invention a également pour objet un procédé de protection de la peau et des cheveux naturels ou sensibilisés vis-à-vis du rayonnement solaire, consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique contenant au moins un composé de formule (I).

On entend par "cheveux sensibilisés" des cheveux ayant subi un traitement de permanente, de coloration ou de décoloration.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique colorée ou non colorée, stabilisée à la lumière, comprenant une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) ci-dessus.

Lorsqu'elle est utilisée comme composition destinée à protéger l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets, la composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous les formes les plus diverses habituellement utilisées pour ce type de composition. Elle peut notamment se présenter sous forme de lotions huileuses ou oléocalcooliques, d'émulsions telles qu'une crème ou un lait, de dispersions vésiculaires de lipides amphiphiles ioniques ou nonioniques, de gels oléocalcooliques ou alcooliques, de bâtonnets solides ou être conditionnée en aérosol. Les crèmes constituent ce que l'on appelle généralement les "crèmes de jour protectrices" d'usage quotidien.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de composition tels que des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des huiles, des cires, de la lanoline, des propulseurs, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Elle peut contenir en outre d'autres filtres UV-A et/ou UV-B.

Le composé de formule (I) est présent dans des proportions en poids comprises entre 0,1 et 2% par rapport au poids total de la composition cosmétique protectrice de l'épiderme humain.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser une huile, une cire et de façon générale tout corps gras, un monoalcool ou un polyol inférieur ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, l'hexylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait protecteurs comprenant en plus du composé de formule (I), des alcools gras, des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles ou cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants, en présence d'eau.

Les dispersions vésiculaires de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques peuvent être préparées selon des procédés connus.

On peut, par exemple, faire gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAN, STANDISH & WATKINS, J. Mol. Biol., 13,238 (1965) ou dans les brevets FR-2 315 991 et 2 416 008 de la demanderesse.

Une autre forme de réalisation est constituée par des lotions huileuses à base d'huiles et cires naturelles ou synthétiques, de lanoline, et d'esters d'acides gras, notamment de triglycérides d'acides gras, ou par des

lotions oléocalcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol ou d'un glycol tel que le propylèneglycol et/ou d'un polyol tel que la glycérine et d'huiles, de cires et d'esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel alcoolique comprenant un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice. Les gels oléocalcooliques contiennent en outre une huile ou une cire naturelle ou synthétique.

Les bâtonnets solides sont constitués de cires et d'huiles naturelles ou synthétiques, d'alcools gras, d'esters d'acides gras, de lanoline et autres corps gras.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise les propulseurs classiques.

La présente invention vise également les compositions cosmétiques anti-solaires contenant au moins un composé de formule (I) et pouvant contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

Dans ce cas, la quantité totale de filtres présents dans la composition anti-solaire, c'est-à-dire le composé de formule (I) et éventuellement les autres filtres, est comprise entre 0,3 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition anti-solaire.

Ces compositions anti-solaires se présentent sous les formes indiquées ci-dessus pour les compositions protectrices de l'épiderme humain.

A titre de filtres solaires filtrant les rayons UV-B, on peut citer les filtres hydrosolubles tels que les dérivés du benzylidène camphre décrits dans les brevets français 2199 971, 2 236 515, 2 282 426 et 2 383 904 de la demanderesse et plus particulièrement le méthylsulfate de 4-(2-oxo-3-bornylidène-méthyl)phényltriméthyl ammonium, les sels de l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique, de l'acide 2-méthyl-5-(2-oxo-3-bornylidèneméthyl)benzène sulfonique, de l'acide 3-benzylidène-2-oxo-10-bornanesulfonique et de l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique.

Les composés selon l'invention peuvent également être associés à des filtres UV-B constitués par des composés liposolubles ou par des huiles ayant des propriétés filtrantes telles qu'en particulier l'huile de café.

A titre de filtres solaires UV-B lipophiles, on peut citer les dérivés de l'acide salicylique tels que le salicylate de 2-éthylhexyle, le salicylate d'homomenthyle, les dérivés de l'acide cinnamique tels que le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, le p-méthoxycinnamate de 2-éthoxyéthyle, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque tels que le p-aminobenzoate d'amyle, le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthyl hexyle, les dérivés de benzophénone tels que la 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone, la 2,2'-dihydroxy 4-méthoxybenzophénone, les dérivés du camphre tels que le 3-(4'-méthylbenzylidène)camphre ou le 3-benzylidèncamphre.

Les composés selon l'invention peuvent aussi être associés à des filtres UV-A parmi lesquels on peut citer les dérivés du dibenzoylméthane, par exemple le 2-méthyl dibenzoylméthane, le 4-méthylidibenzoylméthane, le 4-isopropyldibenzoylméthane, le 4-tert.-butyl-dibenzoylméthane, le 2,4-diméthylidibenzoylméthane, le 2,5-diméthylidibenzoylméthane, le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane, le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane et le 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, ainsi que les dérivés du benzène 1,4- [di(3-méthylidène camphre)] sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre tels que décrits dans les brevets français 2 528 420 et 2 639 347.

Il est entendu que la liste de filtres solaires utilisés en association avec les composés (I) selon l'invention qui est indiquée ci-dessus n'est pas limitative.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est destinée à protéger des rayons UV les cheveux naturels ou sensibilisés, cette composition peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, gel ou émulsion à rincer, à appliquer avant ou après le shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente, de coloration ou décoloration des cheveux. Cette composition peut contenir, outre le composé de l'invention, divers adjuvants utilisés dans ce type de composition, tels que des agents tensio-actifs, des épaississants, des polymères, des adoucissants, des conservateurs, des stabilisateurs de mousse, des électrolytes, des solvants organiques, des dérivés siliconés, des huiles, des cires, des agents anti-gras, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la chevelure ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine capillaire.

Elle contient 0,1 à 2% en poids de composé de formule (I).

La présente invention vise également les compositions cosmétiques contenant au moins un composé de formule (I) à titre d'agent de protection contre les rayons ultraviolets constituées par des compositions capillaires telles que les laques pour cheveux, les lotions de mise en plis éventuellement traitantes ou démêlantes, les shampooings colorants, les compositions tinctoriales pour cheveux; par des produits de maquillage tels que les vernis à ongles, les crèmes et huiles de traitement pour l'épiderme, les fonds de teint, les bâtons de rouge à lèvres, les compositions pour les soins de la peau telles que des huiles ou crèmes pour le bain, ainsi que toute autre composition cosmétique pouvant présenter du fait de ses constituants, des problèmes de stabilité à la



lumière au cours du stockage.

De telles compositions contiennent 0,1 à 2% en poids de composé de formule (I).

Les composés (I) selon l'invention peuvent également être incorporés dans différentes matières organiques, et notamment les matières plastiques, en vue de les protéger contre le rayonnement ultraviolet.

L'invention sera mieux illustrée, sans toutefois être limitée, par les exemples de réalisation suivants.

### EXEMPLE 1

#### 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine

On chauffe au reflux pendant 10 heures, sous azote, le chlorure de cyanuryle (5,28 g 0,0286 mole) et le 4-amino benzalmalonate de diisobutyle (33,5 g, 0,105 mole) dans du xylène (135 ml). On concentre sous vide, on passe le mélange réactionnel sur colonne de silice (éluant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et on recristallise dans le méthanol pour obtenir le dérivé de l'exemple 1 (20,6 g; rendement = 68%):

- poudre jaune pâle
- Pf = 97°C
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 119600$ )
- Analyse:  $\text{C}_{57}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{12}$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 66,26 | 7,02 | 8,13 | 18,58 |
| Trouvé :  | 66,17 | 7,04 | 8,10 | 18,47 |

### EXEMPLES 2 et 3

#### 2,4-bis[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthyl-hexyle)]-6-chloro-s-triazine et 2,4,6-tris[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-s-triazine

On chauffe au reflux pendant 10 heures sous azote, le chlorure de cyanuryle (4,88 g, 0,027 mole) et le 4-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle) (35,2 g, 0,082 mole) dans du xylène (130 ml). On refroidit et on évapore le solvant sous vide. L'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Dans les premières fractions, on obtient 2,2 g du dérivé de l'exemple 2 ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle
- Pf = 70°C
- UV: (éthanol à 95°)
- $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 58100$ )
- $\lambda_{\text{max}} = 326 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 57700$ )
- Analyse:  $\text{C}_{55}\text{H}_{80}\text{ClN}_5\text{O}_8$

|           | C%    | H%   | Cl%  | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|------|-------|
| Calculé : | 67,77 | 8,27 | 3,64 | 7,18 | 13,13 |
| Trouvé :  | 67,80 | 8,30 | 3,76 | 7,20 | 13,34 |

Dans les fractions suivantes, on obtient 20,8 g du dérivé de l'exemple 3 ayant pour caractéristiques :

- cire jaune
- UV = (éthanol à 95°)  $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 108000$ )
- Analyse :  $\text{C}_{81}\text{H}_{120}\text{N}_6\text{O}_{12}$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 71,02 | 8,83 | 6,13 | 14,02 |
| Trouvé :  | 71,18 | 8,81 | 6,21 | 13,88 |

**EXEMPLE 4****2,4-bis[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-6-(4'-aminobenzoate de 2-éthylhexyle)-s-triazine**

Le dérivé de l'exemple 2 (0,97 g,  $10^{-3}$  mole) est porté au reflux dans le xylène (1,6 ml) sous azote pendant 6 heures avec du 4-amino benzoate de 2-éthylhexyle (0,25 g,  $10^{-3}$  mole). Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide et l'huile obtenue est chromatographiée sur silice pour donner 0,95 g du dérivé de l'exemple 4 ayant pour caractéristiques :

- cire jaune
- UV: (éthanol à 95°)  
 $\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 79400$ )  
 $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$  (épaulement) ( $\epsilon_{\max} = 43300$ )
- Analyse:  $\text{C}_{70}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{O}_{10}$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 70,79 | 8,66 | 7,08 | 13,47 |
| Trouvé :  | 70,83 | 8,72 | 7,17 | 13,71 |

**EXEMPLE 5****2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine**

On chauffe au reflux pendant 3 heures la 2-butoxy-4,6-dichloro-s-triazine (11,1 g, 0,05 mole) avec du 4-amino benzalmalonate de diisobutyle (35,13 g, 0,11 mole) dans du toluène (350 ml). Après refroidissement, on ajoute une solution de bicarbonate de sodium saturée pour neutraliser et la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour donner 4 g du dérivé de l'exemple 5 ayant pour caractéristiques :

- poudre à reflets jaunes
- Pf = 104-110°C
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\max} = 348 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 62000$ )
- Analyse:  $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{N}_5\text{O}_9$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 65,55 | 7,29 | 8,89 | 18,27 |
| Trouvé :  | 65,15 | 7,27 | 8,79 | 18,56 |

**EXEMPLE 6****2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(2-éthylhexylamino)-s-triazine**

Dans un ballon, on introduit goutte à goutte une solution de chlorure de cyanuryle (0,2 mole, 36,8 g) dans l'acétone (300 ml) à de la glace pilée (100 g) sous vive agitation, puis une solution de 2-éthylhexylamine dans l'acétone (100 ml) en maintenant la température entre 0 et 5°C, enfin une solution de carbonate de sodium (11,2 g, 0,1 mole) dans 300 ml d'eau. On laisse une heure sous agitation à 0-5°C. On extrait l'huile au dichlorométhane, on lave la phase organique à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, on obtient la 2-(2-éthylhexylamino)-4,6-dichloro-s-triazine (52 g, rendement = 95 %) ayant pour caractéristiques :

- poudre blanche
- Pf = 37°C
- Analyse:  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4$

|           | C%    | H%   | Cl%   | N%    |
|-----------|-------|------|-------|-------|
| Calculé : | 47,66 | 6,55 | 25,58 | 20,21 |
| Trouvé :  | 47,89 | 6,60 | 25,79 | 20,16 |

Le dérivé précédent (13,8 g, 0,05 mole) est porté au reflux dans le xylène (230 ml) sous azote pendant 8 heures avec du 4-amino benzal malonate de diisobutyle (35,13 g, 0,11 mole). Après refroidissement, on verse le mélange dans de l'eau glacée et on neutralise avec une solution saturée de carbonate de sodium. On extrait au dichlorométhane et on lave deux fois la phase organique avec de l'eau. On obtient une gomme marron qui est chromatographiée sur silice pour donner 23 g du dérivé de l'exemple 6 ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle amorphe
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 70550$ )
- Analyse:  $\text{C}_{47} \text{H}_{86} \text{N}_6 \text{O}_8$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 66,96 | 7,89 | 9,97 | 15,18 |
| Trouvé :  | 66,86 | 7,87 | 9,94 | 15,20 |

#### EXEMPLE 7

##### 2,4-bis(4'-amino benzal malonate de diisobutyle)-6-(5'-aminosalicylate de 2-éthylhexyle)-s-triazine

Dans un ballon, on place le chlorure de cyanuryle (0,05 mole, 9,22 g) dans l'acétone (50 ml). On refroidit à 5-10°C, on ajoute 50 ml d'eau puis, goutte à goutte, le 5-amino salicylate de 2-éthylhexyle (0,05 mole, 13,26 g) dans 50 ml d'acétone. On ajoute ensuite le bicarbonate de sodium (0,05 mole, 4,2 g) en solution dans 100 ml d'eau et on laisse deux heures sous agitation. Le précipité obtenu est essoré et recristallisé dans l'éthanol pour donner la 2-(5'-aminosalicylate de 2-éthylhexyle)-4,6-dichloro-s-triazine (17 g, rendement = 83%) ayant pour caractéristiques :

- poudre blanche
- $\text{Pf} = 131^\circ\text{C}$
- Analyse:  $\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{Cl}_2 \text{N}_4 \text{O}_3$

|           | C%    | H%   | Cl%   | N%    | O%    |
|-----------|-------|------|-------|-------|-------|
| Calculé : | 52,31 | 5,37 | 17,16 | 13,56 | 11,61 |
| Trouvé :  | 52,50 | 5,39 | 17,08 | 13,48 | 11,83 |

Le dérivé précédent (4,13 g 0,01 mole) est porté au reflux dans le xylène (47 ml) sous azote pendant 10 heures avec du 4-amino benzal malonate de diisobutyle (6,7 g, 0,021 mole). Après refroidissement, on verse le mélange dans de l'eau glacée et on neutralise avec une solution de bicarbonate de sodium. La phase organique est lavée deux fois à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour donner le composé de l'exemple 7 ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle amorphe
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 82120$ )
- Analyse :  $\text{C}_{54} \text{H}_{70} \text{N}_8 \text{O}_{11}$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 66,24 | 7,21 | 8,58 | 17,97 |
| Trouvé :  | 66,25 | 7,25 | 8,39 | 17,89 |

**EXEMPLE 8****2,4-bis(4'-amino benzal malonate de diisobutyle)-6-(4'-aminocinnamate de 2-éthylhexyle)-s-triazine**

Dans un ballon, on place le chlorure de cyanuryle (0,01 mole, 1,85 g) dans l'acétone (10 ml). On refroidit à 5-10°C. On ajoute 5 ml d'eau puis, goutte à goutte, le 4-amino cinnamate de 2-éthylhexyle (0,01 mole, 2,75 g) dans 50 ml d'acétone. On ajoute ensuite le bicarbonate de sodium (0,01 mole, 0,84 g) en solution dans 50 ml d'eau et on laisse une demi-heure sous agitation. Le précipité obtenu est essoré et séché pour donner la 2-(4'-amino cinnamate de 2-éthylhexyle)-4,6-dichloro-s-triazine (4 g, rendement = 94%) ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle
- Pf = 140°C
- Analyse :  $C_{20}H_{24}Cl_2N_4O_2$

|           | C%    | H%   | Cl%   | N%    | O%   |
|-----------|-------|------|-------|-------|------|
| Calculé : | 56,74 | 5,71 | 16,75 | 13,23 | 7,56 |
| Trouvé :  | 56,78 | 5,80 | 16,89 | 13,10 | 7,80 |

Le dérivé précédent (3,17 g,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mole) est porté au reflux dans le xylène (35 ml) sous azote pendant 7 heures avec du 4-amino benzal malonate de diisobutyle (5,27 g, 0,016 mole). Après refroidissement, on neutralise avec une solution saturée de carbonate de sodium. La phase organique est lavée deux fois à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur silice (éluant :  $CH_2Cl_2$ ) pour donner le composé de l'exemple 8 (5,2 g, rendement = 70%) ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle amorphe
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{max} = 354 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{max} = 113000$ )
- Analyse:  $C_{56}H_{72}N_6O_{10}$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 67,99 | 7,34 | 8,50 | 16,17 |
| Trouvé :  | 67,62 | 7,52 | 8,36 | 16,51 |

**EXEMPLE 9****2,4-bis(4'-amino benzal malonate de diisobutyle)-6-(4'-amino benzylidène camphre)-s-triazine**

Dans un ballon, on place le chlorure de cyanuryle (0,05 mole, 9,2 g) dans l'acétone (100 ml). On refroidit à 5-10°C, on ajoute 50 ml d'eau puis, goutte à goutte, vers 0-5°C le 4-amino benzylidène camphre (0,05 mole, 12,7 g) dans 100 ml d'acétone. On ajoute ensuite le bicarbonate de sodium (0,05 mole, 4,2 g) en solution dans 50 ml d'eau et on laisse une demi-heure sous agitation. Le précipité obtenu est essoré et séché pour donner la 2-(4'-amino benzylidène camphre)-4,6-dichloro-s-triazine (19,5 g, rendement = 97%) ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle
- Pf = 250°C
- Analyse:  $C_{20}H_{20}Cl_2N_4O$

|           | C%    | H%   | Cl%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|-------|------|-------|
| Calculé : | 59,56 | 5,00 | 13,89 | 3,97 | 17,58 |
| Trouvé :  | 59,76 | 5,01 | 13,76 | 4,15 | 17,53 |

Le dérivé précédent (8,06 g, 0,02 mole) est porté au reflux dans le xylène (95 ml) sous azote pendant 6 heures avec du 4-amino benzal malonate de diisobutyle (14,05 g, 0,044 mole). Après refroidissement, on neutralise avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est lavée deux fois à l'eau et

séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, la gomme obtenue est chromatographiée sur silice (éluant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour donner le dérivé de l'exemple 9 (13,3 g, rendement = 69%) ayant pour caractéristiques :

- poudre jaune pâle amorphe
- UV: (éthanol à 95°)  $\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 108500$ )
- Analyse:  $\text{C}_{56} \text{H}_{68} \text{N}_6 \text{O}_9$

|           | C%    | H%   | N%   | O%    |
|-----------|-------|------|------|-------|
| Calculé : | 69,40 | 7,07 | 8,67 | 14,66 |
| Trouvé :  | 68,80 | 7,11 | 8,41 | 15,24 |

#### EXEMPLES DE FORMULATION

##### EXEMPLE A

#### Crème Anti-solaire

##### *Phase A*

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL..... 7,0 g
- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable..... 2,0 g
- Alcool cétylique..... 1,5 g
- Huile de silicone..... 1,5 g
- Alcool myristique oxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène vendu sous le nom de "WITCONOL APM" par la Société WITCO..... 15,0 g
- 2,4 bis (4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine (exemple 5)..... 3,0 g
- p-diméthylamino benzoate de 2-éthylhexyle..... 4,0 g

##### *Phase B*

- Glycérine..... 20,0 g
- Eau.....qsp..... 100,0 g

##### *Phase C*

- Parfum, conservateurs des deux phases A et B.....qs

#### MODE OPERATOIRE

- Les phases A et B sont chauffées au bain-marie à 80°C.
- La phase A est versée dans la phase B sous agitation vive pendant 5 minutes.
- On continue d'agiter jusqu'à 40°C.
- On ajoute ensuite le parfum et les conservateurs vers 40°C.

– On agite jusqu'à température ambiante.

# EXEMPLE B

## Crème Anti-solaire

### *Phase A*

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool  
cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde  
d'éthylène vendu sous la dénomination  
"SINNOWAX AO" par la Société HENKEL..... 7,0 g
- Mélange de mono- et distéarate de glycérol  
non autoémulsionnable..... 2,0 g
- Alcool cétylique..... 1,5 g
- Huile de silicone..... 1,5 g
- Alcool myristique oxypropyléné à 3 moles d'oxyde  
de propylène vendu sous le nom de "WITCONOL APM"  
par la Société WITCO..... 15,0 g
- 2,4,6-tris (4'-amino benzalmalonate de di(2-éthyl-  
hexyle)-s-triazine (exemple 3)..... 5,0 g

### *Phase B*

- Sel de triéthanolamine de l'acide-2-phényl-  
benzimidazole-5-sulfonique 3,0 g
- Glycérine..... 20,0 g
- Eau.....qsp..... 100,0 g

### *Phase C*

- Parfum, conservateurs des deux phases A et B.....qs

On procède de la même façon que dans l'exemple A.

EXEMPLE CCrème protectrice de l'épiderme humain

5

*Phase A*

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination

10

"SINNOWAX AO" par la Société HENKEL..... 7,0 g

- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable..... 2,0 g

15

- Alcool cétylique..... 1,5 g

- Huile de silicone..... 1,5 g

- Alcool myristique oxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène vendu sous le nom de "WITCONOL APM" par la Société WITCO..... 15,0 g

20

- 2,4-bis (4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-amino benzylidène camphre)-s-triazine (exemple 9)..... 1,0 g

25

*Phase B*

30

- Glycérine..... 20,0 g

- Eau.....qsp..... 100,0 g

*Phase C*

35

- Parfum, conservateurs des deux phases A et B.....qs

On procède de la même façon que dans l'exemple A.

40

45

50

55

EXEMPLE DCrème (huile-dans-l'eau) protectrice de l'épiderme humain

- 5
- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool  
cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde  
10 d'éthylène vendu sous la dénomination  
"SINNOWAX AO" par la Société HENKEL..... 7,0 g
  - Mélange de mono- et distéarate de glycérol  
non autoémulsionnable..... 2,0 g
  - 15 - Alcool cétylique..... 1,5 g
  - Huile de silicone..... 1,5 g
  - Triglycérides d'acides caprique/caprylique vendus  
20 sous la dénomination commerciale de "MIGLYOL 812"  
par la Société DYNAMIT NOBEL..... 20,0 g
  - 2,4,6-tris (4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-  
25 s-triazine (exemple 1)..... 1,0 g
  - 4-tert.-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane vendu  
sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789"  
par la Société GIVAUDAN..... 1,0 g
  - 30 - Glycérine..... 20,0 g
  - Parfum, conservateurs.....qs.....
  - Eau.....qsp..... 100,0 g

35 On porte la phase huileuse contenant les émulsionnants et les filtres à 80°C.

On porte la phase aqueuse contenant la glycérine à la même température. On verse ensuite la phase hu-  
leuse dans la phase aqueuse sous vive agitation. On poursuit l'agitation en laissant refroidir. Vers 40°C, on  
ajoute parfum et conservateurs.



EXEMPLE EHuile Anti-solaire

5

On mélange les ingrédients suivants en chauffant éventuellement à 40-45°C pour homogénéiser :

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 10 | - Huile de vaseline.....   | 2,5 g  |
|    | - 2,4,6-tris (4'-amino benzalmalonate de disobutyle)-  |        |
|    | - s-triazine (exemple 1).....  | 2,0 g  |
|    | - ditert.-butyl hydroxy toluène.....   | 0,05 g |
| 15 | - Parfum.....qs....  |        |
|    | - Triglycérides d'acides gras en C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> vendu sous la dénomination de "MIGLYOL 812" par la Société DYNAMIT NOBEL..... | 40 g   |
| 20 | - p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle.....   | 2 g    |
|    | - Alcool à 96°.....qsp.....  | 100 g  |

25 EXEMPLE FHuile Anti-solaire

30

On mélange les ingrédients suivants en chauffant éventuellement à 40-45°C pour homogénéiser :

|    |   |       |
|----|---|-------|
| 35 | - 2,4-bis [(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthyl-  |       |
|    | - hexyle)]-6-(4'-amino benzoate de 2-éthylhexyle)-s-  |       |
|    | - triazine (exemple 4).....   | 3,0 g |
|    | - Alcool à 96°.....   | 15 g  |
| 40 | - Parfum.....qs....   |       |
|    | - Propylène glycol.....   | 10 g  |
|    | - Adipate de diisopropyle vendu sous la dénomination commerciale de "CERAPHYL 230" par la Société Van DYK.....qsp.... | 100 g |
| 45 |   |       |

50

55

EXEMPLE GHuile Anti-solaire

5

On mélange les ingrédients suivants en chauffant éventuellement à 40-45°C pour homogénéiser :

- |    |  |       |
|----|--|-------|
| 10 | - 2,4,-bis (4'-amino benzalmalonate de di 2-éthyl-<br>- hexyle)-6-(4'-amino benzoate de 2-éthylhexyle)-<br>- s-triazine (exemple 4).....   | 2,0 g |
| 15 | - Benzoate d'alcools gras en C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> vendu sous la<br>dénomination de "FINSOLV TN" par la Société<br>FINETEX..... | 30 g  |
|    | - Huile de tournesol.....  | 20 g  |
| 20 | - Parfum.....qs....  |       |
| 25 | - Diméthyl polysiloxane cyclique vendu sous la<br>dénomination "VOLATILE SILICONE 7207"<br>par la Société UNION CARBIDE.....qsp....        | 100 g |

EXEMPLE H

30

Emulsion huile-dans-l'eau protectrice de l'épiderme humain

- |    |   |        |
|----|---|--------|
| 35 | - 2,4,-bis (4'-amino benzalmalonate de di 2-éthyl-<br>- hexyle)-6-(4'-amino benzoate de 2-éthylhexyle)-<br>- s-triazine (composé del'exemple 4).....        | 2,0 g  |
| 40 | - Sel de triéthanolamine de l'acide benzène 1,4-[di(3-<br>méthylidène camphométhyl sulfonique)].....  | 2,0 g  |
| 45 | - Mélange d'alcool cétylstéarylique et cétylstéarylique<br>oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène<br>("SINNOWAX AO" vendu par la société<br>HENKEL)..... | 7,0 g  |
|    | - Monostéarate de glycérol.....   | 2,0 g  |
|    | - Propylène glycol .....  | 10,0 g |
| 50 | - Alcool cétylique.....   | 1,5 g  |
|    | - Benzoate d'alcools C <sub>12</sub> /C <sub>15</sub> ("FINSOLV TN" vendu<br>par la société WITCO).....   | 15,0 g |
| 55 | - Conservateur.....   | 0,2 g  |

- Parfum.....qs.....
- Eau déminéralisée.....qsp..... 100 g

5

L'émulsion est préparée de la façon suivante:

On chauffe les corps gras et les émulsionnants vers 70-75°C; on ajoute le composé de l'exemple 4. Par ailleurs, on chauffe à 70-75°C l'eau contenant l'acide disulfonique neutralisé par la triéthanolamine et on ajoute la phase grasse à la phase aqueuse. Après 10 minutes d'agitation vive, on laisse refroidir sous agitation modérée et vers 40°C, on ajoute le conservateur et le parfum.

10

#### EXEMPLE I

15

#### Huile protectrice des cheveux

20

- 2,4,6-tris[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)-s-triazine (composé de l'exemple 3)..... 1,0 g
- Alcool oléique..... 19,5 g
- Hexylène glycol..... 0,5 g
- Huile de colza.....qsp..... 100 g

25

Cette huile, d'aspect opalescent est appliquée sur cheveux séchés auxquels elle apporte de la brillance et de la douceur tout en préservant leur couleur lorsqu'ils sont exposés à la lumière naturelle.

30

35

40

45

50

55

EXEMPLE JCrème de jour protectrice

5

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination

10

"SINNOWAX AO" par la Société HENKEL..... 7,0 g

- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable..... 2,0 g

15

- Alcool cétylique..... 1,5 g

- Huile de silicone..... 1,5 g

20

- Triglycérides d'acides caprique/caprylique vendus sous la dénomination commerciale de "MIGLYOL 812" par la Société DYNAMIT NOBEL..... 20,0 g

25

- 2,4,6-tris (4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine (exemple 1)..... 1,0 g

- 4-tert.-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane vendu sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société GIVAUDAN..... 1,0 g

30

- Glycérine..... 20,0 g

- Parfum, conservateurs.....qs.....

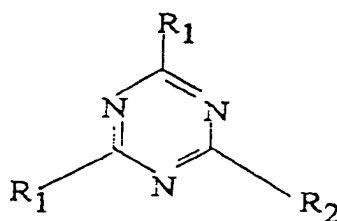
- Eau.....qsp..... 100,0 g

35

**Revendications**

- 40 1. Composé de formule :

45

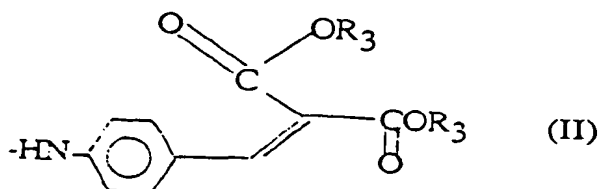


(I)

50

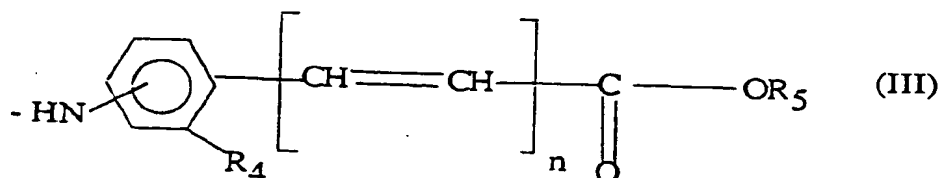
dans laquelle R<sub>1</sub> répond à la formule :

55



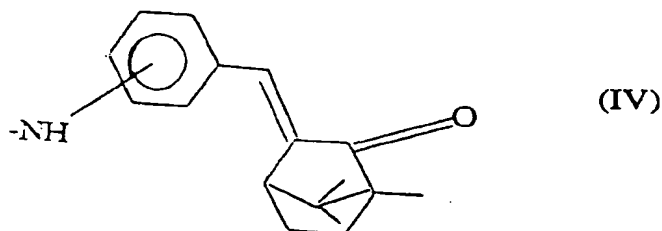
où  $R_3$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone;

10  $R_2$  est identique à  $R_1$ , ou est un halogène, un groupement alcoxy ou mono- ou di-alkylamino linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupement répondant aux formules (III) ou (IV) ci-après :



dans laquelle  $R_5$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone, et  $n = 0$  ou 1;

- 25
- lorsque  $n$  est égal à 0,  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, le reste amino se trouvant en position 4 par rapport au groupement carboxyle, ou  $R_4$  représente un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , le reste amino se trouvant en position 4 ou 5 par rapport au groupement carboxyle;
  - lorsque  $n$  est égal à 1,  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, le reste amino se trouvant en position 4 par rapport au groupement insaturé,
- 30



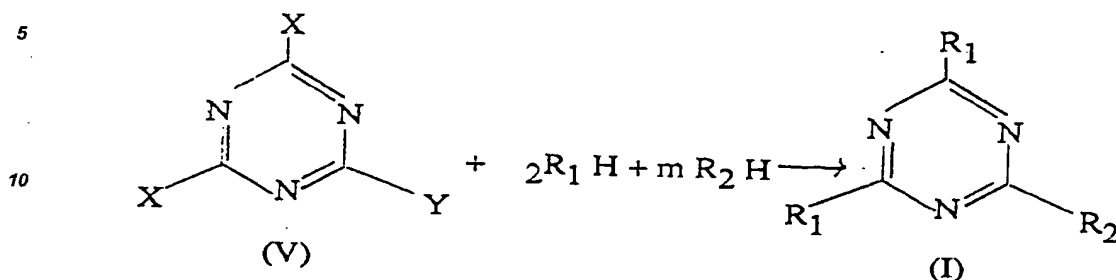
40 dans laquelle le reste amino se trouve en position 2, 3 ou 4 par rapport au groupement méthylidène camphre,

sous réserve que :

- 45
- lorsque  $R_2$  est égal à  $R_1$ ,  $R_3$  est un radical comportant au moins 4 atomes de carbone;
  - lorsque  $R_2$  est différent de  $R_1$  et répond à la formule (III),  $R_5$  comporte au moins 4 atomes de carbone lorsque  $R_3$  comporte de 1 à 7 atomes de carbone.
  - lorsque  $R_2$  est différent de  $R_1$  et  $R_2$  ne répond pas à la formule (III), mais est un radical alcoxy ou mono- ou di-alkylamino,  $R_2$  comporte au moins 6 atomes de carbone lorsque  $R_3$  comporte de 1 à 3 atomes de carbone.

- 50 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi les composés suivants :
- 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, 2,4-bis[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-6-chloro-s-triazine, 2,4,6-tris[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-s-triazine, 2,4-bis[(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-6-(4'-amino benzoate de 2-éthylhexyle)-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(2-éthylhexyl-amino)-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(5'-amino salicylate de 2-éthylhexyle)-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-amino cinnamate de 2-éthylhexyle)-s-triazine, 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-amino-benzylidène camphre)-s-triazine.
- 55

3. Procédé de préparation du composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre selon le schéma réactionnel suivant :



- 15 où  $R_1$  répond à la formule (II) indiquée dans la revendication 1 et  $R_2$  répond à la formule (II), (III) ou (IV) de la revendication 1; X représente un halogène; Y représente un halogène, un groupement alcoxy ou mono- ou di-alkylamino linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 atomes de carbone; m est un nombre entier égal à 1 si  $R_2$  répond à la formule (II), (III) ou (IV) et est égal à 0 dans les autres cas,

la réaction étant effectuée éventuellement en présence d'un solvant tel que le toluène, le xylène ou un mélange acétone/eau, à une température comprise entre 0 et 250°C, de préférence entre 0 et 150°C.

- 20
4. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, dans un support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse ou un solvant organique.
- 25
5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un des composés choisis parmi les composés suivants :
- 30 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, 2,4-bis[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-6-chloro-s-triazine, 2,4,6-tris[4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-s-triazine, 2,4-bis [(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle)]-6-(4'-amino benzoate de 2-éthylhexyle)-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(2-éthylhexyl-amino)-s-triazine, 2,4-bis (4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(5'-amino salicylate de 2-éthylhexyle)-s-triazine, 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-aminocinnamate de 2-éthylhexyle)-s-triazine, 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonate de diisobutyle)-6-(4'-aminobenzylidène camphre)-s-triazine.
- 35
6. Composition cosmétique selon la revendication 4 ou 5, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion huileuse ou oléocalcoolique, d'émulsion, de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, de gel oléocalcoolique ou alcoolique, de bâtonnet solide ou d'aérosol.
- 40
7. Composition cosmétique selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les épaississants, adoucissants, humectants, tensio-actifs, conservateurs, anti-mousses, parfums, huiles, cires, lanoline, monoalcools et polyols inférieurs, propulseurs, colorants et pigments.
- 45
8. Composition cosmétique protectrice de l'épiderme humain selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,1 à 2% en poids de composé de formule (I)
9. Composition cosmétique anti-solaire selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,3 à 15% en poids de composé de formule (I).
- 50
10. Composition cosmétique anti-solaire selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent filtrant les rayons UV-B et/ou UV-A différent du composé de formule (I).
- 55
11. Composition cosmétique selon la revendication 4 ou 5, destinée à être appliquée sur les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, lotion, gel ou émulsion à rincer, lotion ou gel coiffants ou traitants, lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, laque pour cheveux, composition de permanente, de décoloration ou coloration et comprend 0, 1 à 2%, en poids de composé de formule (I).

12. Composition cosmétique selon la revendication 4 ou 5, sous forme d'une composition cosmétique stabilisée à la lumière, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une composition capillaire, un produit de maquillage ou une composition pour les soins ou pour le traitement de la peau, comprenant 0,1 à 2% en poids de composé de formule (I).

5

13. Procédé de protection de la peau et des cheveux naturels ou sensibilisés contre le rayonnement ultraviolet, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique contenant au moins un composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0932

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)   |
| A   | EP-A-0 087 098 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>* le document en entier *   | 1,4   | C07D251/50<br>C07D251/52<br>C07D251/54<br>C07D251/68<br>C07D251/70<br>A61K7/42 |
| D   | & US-A-4 617 390<br>---   |   |  |
| A   | GB-A-935 515 (CIBA LIMITED)<br>* page 1 - page 2, ligne 7 *<br>* page 3, ligne 23 - ligne 33 *  | 1,4   |  |
| A   | SEIFEN, ÖLE, FETTE, WACHSE<br>vol. 115, no. 18, 21 Novembre 1989, AUGSBURG, DE<br>pages 661 - 662;<br>K. SPERLING: 'UV-Filter für Haut- und<br>Produktschutz in kosmetischen Formulierungen'<br>* le document en entier * | 1,4   |  |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)                                     |
|   |   |   | C07D<br>A61K   |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |  |
| Lieu de la recherche<br>BERLIN  |   | Date d'achèvement de la recherche<br>13 JUILLET 1992  | Examinateur<br>KYRIAKAKOU G.   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>A : membre de la même famille, document correspondant |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |  |

EPO FORM 1503 (01.82) (P0402)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**